

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07192259 A**

(43) Date of publication of application: **28.07.95**

(51) Int. Cl.

G11B 5/84
C23C 14/34
G11B 5/85

(21) Application number: **05332981**

(22) Date of filing: **27.12.93**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(72) Inventor:
MORI TAKAO
SATO KENICHI
CHIBA KAZUNOBU

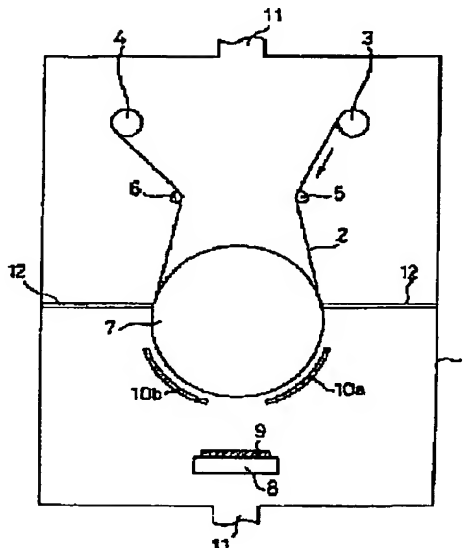
(54) PRODUCTION OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a protective film having stable film quality by forming this protective film by a magnetron sputtering method using a target material composed of particles having a specific average particle size.

CONSTITUTION: The target material 9 of carbon, etc., consisting of the particles having the average particle size of 1 to 10 μ m is disposed below a cooling can 7 in a vacuum chamber 1. Prescribed electric power is applied to a cathode electrode 8 to generate electric discharge between the target material 9 and the can 7 and to deposit the driven out carbon on a moving and traveling base film 2 to form the protective film. The average particle size of the particles constituting the target material 9 is regulated in this range, thereby, the orientation distribution of the particles is made uniform, abnormal discharge is suppressed and the film quality is stabilized.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-192259

(43)公開日 平成7年(1995)7月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/84	B	7303-5D		
C 2 3 C 14/34	P	8414-4K		
	B	8414-4K		
G 1 1 B 5/85	C	7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-332981	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成5年(1993)12月27日	(72)発明者	森 敬郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72)発明者	佐藤 研一 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72)発明者	千葉 一信 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)

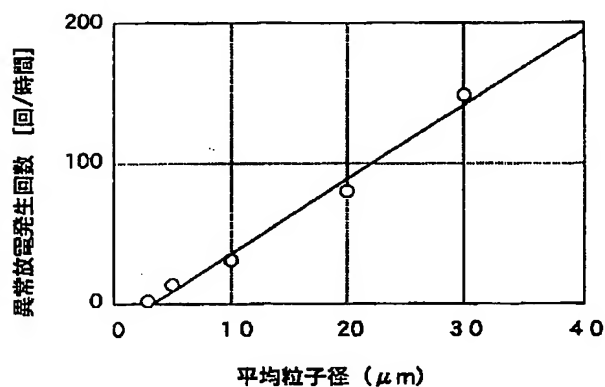
(54)【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 安定な膜質を有する保護膜を得ることが可能な磁気記録媒体の製造方法を提供する。

【構成】 非磁性支持体上に強磁性金属薄膜よりなる磁性層を形成した後、平均粒子径1～10 μ mなる粒子より構成されるターゲット材を用いてマグネトロンスパッタ法により保護膜を成膜する。

【効果】 ターゲット材の平均粒子径が小さいと、局所的な分子配向が防止され、プラズマの不均一化や異常放電を抑制することができる。これにより、スチル特性およびシャトル特性に優れた安定した膜質の保護膜を成膜でき、業務用として対応できる品質の磁気記録媒体を提供することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に強磁性金属薄膜と保護膜とを形成する磁気記録媒体の製造方法において、前記保護膜を、平均粒子径1～10 μ mなる粒子より構成されるターゲット材を用いてマグネトロンスパッタ法により成膜することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、強磁性金属薄膜からなる磁性層上にマグネトロンスパッタにより保護膜を形成する磁気記録媒体の製造方法に関し、特に膜質の改良を図るための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】いわゆる強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体は、金属あるいはCo-Ni等の合金からなる磁性材料をメッキや真空薄膜形成技術（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等）によりポリエステルフィルムやポリイミドフィルム等のベースフィルム上に直接被着させてなるものである。この強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体は、保磁力、角形比等に優れ、短波長域における電磁変換特性に優れるばかりでなく、磁性層の薄膜化が可能であるために記録減磁や再生時の厚み損失が著しく小さいこと、或いは磁性層中に非磁性材料である結合剤等を混入する必要がないために磁性材料の充填密度を高くできること等、数々の利点を有している。

【0003】この強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体において、一般に磁性層は真空蒸着法により形成されており、例えばベースフィルムの表面に対して磁性材料を斜めに蒸着させる、いわゆる斜方蒸着法が提案され実用化されている。この場合、所定の方向に回転可能な冷却キャンの外周面にベースフィルムを巻回させ、上記冷却キャンの回転に応じて上記磁性支持体を所定の速度で移動走行させながら、ルツボより蒸着せしめられた磁性材料を上記ベースフィルムの表面に対してある角度をなす方向から入射させ、この磁性材料を上記ベースフィルム上に蒸着させて磁性層を形成している。

【0004】ところで、このような強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体を特にデジタルビデオテープレコーダ等に用いる場合には、アナログビデオテープレコーダ等に用いる場合に比べて記録・再生時にドラムが高速回転されるので、磁気ヘッドとの摺動による磁気記録媒体の損傷が大きいことが問題となっている。そこで、従来より、ベースフィルム上に強磁性金属薄膜を成膜した後、この強磁性金属薄膜上にカーボン膜やSiO₂膜等からなる保護膜を形成し、これにより耐久性を確保しようとしている。

【0005】この保護膜を成膜する方法としては、従来より種々の方法が検討されているが、例えばEBガンに

よる蒸着法によりカーボン保護膜を形成した場合には、被蒸着物であるカーボンが昇華性であるため電子ビームのあたっている所だけ蒸発するため成膜レートが不安定となる。このため、実用的な保護膜を得ることは困難である。

【0006】これに対して、スパッタ法は、蒸気圧の異なる様々な金属の合金成膜が可能であることから注目されている。このスパッタ法は、例えば、金属磁性薄膜型の磁気記録媒体の保護膜形成に適用すると、磁気記録媒体の耐久性や耐蝕性を向上させることができる。

【0007】従来、上記スパッタ法は蒸着法に比べて成膜速度が1/10～1/100程度と劣ることから生産性に欠けること、大量生産を行うためには装置が大型化すること等の問題点があったが、現在では、マグネトロンスパッタ法や対向ターゲット法等といったスパッタ法の開発により、成膜速度は高速化しつつある。

【0008】例えば、上記マグネトロンスパッタ法においては、ターゲットの下方にマグネットを配し、その漏れ磁界によって電子をトラップして放電を持続させる（サイクロトロン運動を行わせている）方法をとっているため、ターゲットを効率的にスパッタすることが可能となり成膜速度は比較的大きなものとなる。そして、上記成膜速度は、真空装置内に配置するターゲットの数を増やすこと、各ターゲットに供給する投入電力量を大きくすること等によって向上させることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、マグネトロンスパッタ法においては、優れた膜質、比較的大きな成膜速度が達成されているが、両者とも必ずしも十分であるとは言い難い。例えば、ターゲット材を構成する材料が不均一であると、局所的なスパッタ効率の違いが生じ、プラズマの不均一化とともに異常放電をもたらす。このような異常放電が起きると、安定な膜質を有する保護膜を形成することが不可能となってしまう。

【0010】そこで本発明は、上述の従来の実情に鑑みて提案されたものであり、安定な膜質を有する保護膜を得ることが可能な磁気記録媒体の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の目的を達成せんものと、鋭意検討を重ねた結果、膜質が不安定となるのはプラズマの不均一化と異常放電によるものであり、これを抑制するためには、ターゲット材を構成する粒子の局所的な分子配向を防止することが有効であることを見出した。

【0012】本発明に係る磁気記録媒体の製造方法は、係る知見に基づき提案されたものであって、非磁性支持体上に強磁性金属薄膜と保護膜とを形成する磁気記録媒体の製造方法において、前記保護膜を、平均粒子径1～10 μ mなる粒子より構成されるターゲット材を用いて

マグネトロンスパッタ法により成膜するものである。

【0013】即ち、本発明は、ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径を規制することにより該粒子の配向分布を均一化し、異常放電を抑え、これにより膜質を安定化させんとするものである。ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ より大きいと、粒子が局所的に配向しやすいため、 $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下とする。また、 $1\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径は、現在工業的に作製することが困難であると同時に、これ以下では異常放電回数もほぼ0となりテープの膜質による特性（スチル耐久性、シャトル耐久性）にも大きな変化はない。

【0014】本発明において、磁性層とされる強磁性金属薄膜は、真空蒸着法により形成される。この真空蒸着法としては、通常の真空蒸着法の他、電界、磁界、電子ビーム照射等により蒸気流のイオン化、加速化等を行って蒸発化学種の平均自由行程の大きい雰囲気にてベースフィルム上に磁性薄膜を成膜させる方法等でも良い。

【0015】本発明では、このような真空蒸着法により強磁性金属薄膜を成膜した後、マグネトロンスパッタにより保護膜を形成する。

【0016】上記保護膜の成膜方法としては、送り側より送り出されたベースフィルムを巻き取り側に向かって順次走行させながらスパッタリングを行う、いわゆる連続巻き取り方式が採用される。この連続巻き取り方式では、上記強磁性金属薄膜が成膜されたベースフィルムを例えば上記送り側と巻き取り側の中途部に配設される大径のキャン等により支持して移動走行させるとともに、このキャンの周囲に配設されたターゲット材により上記ベースフィルムに対してスパッタリングがなされ、保護膜が成膜される。

【0017】上記保護膜としては例えば SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiNx 、 BN 、カーボン、 ZnO_2 、 Al_2O_3 、 MoS_2 、 SiC 等が何れも使用可能であるが、特にカーボン膜が好適である。また、上記強磁性金属薄膜を構成する磁性材料としては、一般的に使用されているものであれば何れでも良いが、好ましくは金属磁性材料が使用されるのが良い。この場合、金属磁性材料としては、通常この種の磁気記録媒体で 사용되는ものが何れも使用可能である。具体的に例示すれば、 Fe 、 Co 、 Ni 等の磁性金属や、 Fe-Co 、 Co-Ni 、 Fe-Co-Ni 、 Fe-Co-Cr 、 Co-Ni-Cr 、 Fe-Co-Ni-Cr 等が挙げられる。

【0018】また、上記非磁性支持体（ベースフィルム）としては、通常この種の磁気記録媒体において使用されるものが何れも使用可能である。具体的に例示するならば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル樹脂や芳香族ポリアミドフィルム、ポリイミド樹脂フィルム等が挙げられる。

【0019】更に、本発明においては、必要に応じて、上記ベースフィルム上に下塗り膜を形成する工程やバックコート層、トップコート層等を形成する工程等を加えても良い。この場合、下塗り膜、バックコート層、トップコート層等の成膜条件は、通常この種の磁気記録媒体の製造方法に適用される方法であれば良く、特に限定されない。

【0020】

【作用】本発明を適用して、マグネトロンスパッタ法により保護膜の成膜を行うに際し、ターゲット材を構成する粒子を小さいものとする事により、膜質の安定性が確保されるのは、以下のような理由によると考えられる。ターゲット材の平均粒子径が小さいと、局所的な分子配向が防止される。これにより、局所的なスパッタ効率の違いが防止され、プラズマの不均一化や異常放電を抑制することができる。そして、プラズマの不均一化や異常放電の発生が抑えられることにより、安定した膜質の保護膜を成膜できる。

【0021】

【実施例】以下、本発明に係る磁気記録媒体の製造方法について、実験結果に基づき、具体的に説明する。先ず、本発明を適用して作製した磁気テープの保護膜成膜工程において使用されるマグネトロンスパッタ装置の構成について説明する。

【0022】この製造装置においては、図1に示すように、頭部と底部にそれぞれ設けられた排気口11、11から排気されて内部が真空状態となされた真空室1内の上方側に図中の反時計回り方向に定速回転する送りロール3と、図中の時計回り方向に定速回転する巻き取りロール4とが設けられ、磁性層が形成されたベースフィルム2が上記送りロール3から巻き取りロール4に向かって順次走行するようになされている。

【0023】これら送りロール3から巻き取りロール4に亘って上記ベースフィルム2が移動走行される中途部には、上記送りロール3及び巻き取りロール4の径よりも大径となされた冷却キャン7が配設される。この冷却キャン7は、上記ベースフィルム2を図中下方に引き出すように配設され、図中の時計回り方向に定速回転する構成とされる。なお、上記送りロール3、巻き取りロール4及び冷却キャン7は、それぞれ上記ベースフィルム2の幅と略同じ長さからなる円筒状をなすものであり、また、上記冷却キャン7の内部には、図示しない冷却装置が設けられ、スパッタ時の熱による上記ベースフィルム2の変形等を防止するようになされている。

【0024】従って、上記ベースフィルム2は、上記送りロール3から順次送り出され、さらに上記冷却キャン7の周面を通過し、上記巻き取りロール4に巻き取られていくようになされている。なお、上記送りロール3と上記冷却キャン7の間、この冷却キャン7と上記巻き取りロール4の間には、それぞれガイドロール5、6が配設さ

れ、上記送りロール3から冷却キャン7及びこの冷却キャン7から巻取りロール4に亘って走行する上記ベースフィルム2に所定のテンションをかけ、円滑な移動走行が行えるようになされている。

【0025】一方、上記真空室1内には、上記冷却キャン7の下方にカーボンからなるターゲット材9が配設され、このターゲット材9は、Cuからなるカソード電極8上に取付けられる。そして、このカソード電極8に所定のカソード投入電力が与えられることにより、上記ターゲット材9と上記冷却キャン7間で放電が起こり、上記ターゲット材9から叩き出されたカーボンが上記冷却キャン7の周面を移動走行するベースフィルム2に対して被着し保護膜が形成されるようになされている。

【0026】なお、上記カソード電極8の下方にはマグネット（図示せず）が設けられ、マグネットの漏れ磁界によりこのカソード電極8の上面において磁界が存在するようになされている。かかる磁界の存在下でスパッタを行うと、その漏れ磁界によって電子をトラップして放電を持続させるため、ターゲット材9を効率的にスパッタすることが可能となる。

【0027】そして、上記冷却キャン7の近傍には、上記送りロール3に近い位置と巻取りロール4に近い位置に該冷却キャン7の周面に沿って防着板10a、10bがそれぞれ配設される。これにより、これら防着板10a、10bから露出する上記ベースフィルム2の表面に対してのみにスパッタリングがなされるようになり、このベースフィルム2の表面に被着する分以外の保護膜材料は、上記防着板10a、10bに付着し、これら防着板10a、10bにより保持される。従って、上記ベースフィルム2の表面以外に付着した保護膜材料がターゲット上に脱落して、異常放電の原因となる虞れがなくなり、得られる保護膜の膜質を安定にすることができる。

【0028】なお、これら防着板10a、10bは、該防着板10a、10bに付着される上記保護膜材料との接着性を高めるために、所定の温度に保温されることが望ましい。また、上記真空室1内には、上記冷却キャン7の下方側と上方側を分断するごとく、仕切り板12が設けられている。これにより、この仕切り板12により区切られた上記真空室1内の上方側には、スパッタガスが拡散することがなくなるので、スパッタ効率が向上する。

【0029】以下、上述のようなマグネトロンスパッタ装置を用いて保護膜を成膜し、磁気テープを作製する方法について説明する。先ず、表面に下塗り膜が形成されたベースフィルムを作製した。即ち、イソプロピルアルコールを溶剤として用い、アクリル酸エステルを主成分

とするバインダー樹脂中にSiO₂微粒子（平均粒径18nm）を分散混合して下塗り液を調製した。そして、この下塗り液を10μm厚のポリエステルフィルム表面に上記SiO₂微粒子の密度が1000万個/mm²となるように塗布して上記ベースフィルムを得た。

【0030】次に、ルツボ内に磁性材料（Co₈₀Ni₂₀合金：数値は重量%を表す。）を充填し、所定の真空度に保たれた真空室内で上記磁性材料を所定の加熱手段により蒸発せしめるとともに、上記ベースフィルムを冷却キャンの周面に沿って所定の速度で移動走行させて、このベースフィルムの表面に上記磁性材料を斜め方向から入射させて膜厚が200nmとなるように磁性層を成膜した。この時、上記ベースフィルムの表面に300cc/分の割合で酸素ガスを導入しながら蒸着を行い、このベースフィルムの表面に対する上記磁性材料の入射角が40～90°の範囲となるように設定した。

【0031】その後、この磁性層が形成された面と反対側の面にウレタン樹脂とカーボンからなるバックコート層を塗布した。

【0032】続いて、図1に示されるマグネトロンスパッタ装置を用いて、磁性層上にカーボン保護膜を形成した。この時、上記真空室内の真空度は2Paとし、Arガス雰囲気中にて保護膜の全膜厚が200nmとなるように上記磁気テープの送り速度を制御しながらマグネトロンスパッタを行った。なお、上記ターゲット材としては、5種類の平均粒子径の異なる粒子より構成されるものを用いた。また、これらターゲット材として、幅200mm×長さ150mmである角型のものを上記ベースフィルムとの距離が50mmとなるように設置した。

【0033】更に、この保護膜上にパーフルオロポリエーテルをトップコートした後、8mm幅に裁断して実施例1～3、比較例1、2のサンプルテープを得た。

【0034】そして、以上のようにして得られた各サンプルテープについて、ソニー社製、商品名BS3000改造機によりスチル特性、シャトル特性をそれぞれ調べた。なお、スチル特性は、1000回を上限として、出力が初期値から3dB劣化するまでのパス回数により評価し、シャトル特性は、30分テープを100回走行させた後の初期からの出力減衰量により評価した。また、各サンプルテープについて、保護膜の成膜時に発生した異常放電の回数も調べた。

【0035】これらの結果を、ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径と併せて表1に示す。

【0036】

【表1】

	ターゲット材 の平均粒子径 (μm)	異常放電 発生回数 (回/時間)	スチル特性 (バス)	シャトル特性 (dB)
実施例 1	10	31	>1000万	-1.2
実施例 2	5	13	>1000万	-0.7
実施例 3	3	2	>1000万	-0.3
比較例 1	20	80	>1000万	-3.1
比較例 2	30	148	780万	-4.0

【0037】表1より、実施例1～3のサンプルテープのように、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下と小さな粒子より構成されたターゲット材を用いると、保護膜を成膜する際の異常放電が極めて少なくなることがわかる。

【0038】図2に、ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径と異常放電の関係を示す。これより、平均粒子径が小さい程異常放電が減少することがわかる。また、図3に、ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径とスチル特性の関係を示す。これより、平均粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下と小さくすることによって、スチル特性が向上していることがわかる。

【0039】さらに、図4に、ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径とシャトル特性の関係を示す。これより、平均粒子径を小さくする程、減衰量が抑えられることがわかる。

【0040】このような結果は、ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径が小さくなることにより粒子の配向分布が均一化され、異常放電の発生が減るために、得られる膜の膜質が安定するためと考えられる。

【0041】平均粒子径の測定法としては、X線回折法による結晶構造解析や電子顕微鏡による粒子の写真から求める方法等があるが、今回はX線回折法による結晶構造解析を用いた。この方法によると、回折ピークの半値幅が平均粒子径に起因した粒子の配向分布の情報をもたらし、回折ピークの半値幅が大きいくほど平均粒子径は小さく配向分布がより均一化されているといえる。平均粒子径が大きい時はその逆であり、ピークは鋭く出でくる。ちなみに、 $10\mu\text{m}$ の平均粒子径においては、(002)のピーク値が 0.42° 以上であった。

【0042】以上、本発明に係る磁気記録媒体の製造方法について説明したが、本発明は上述したものに限られるものではない。例えば、磁気記録媒体を構成するベ-

スフィルム、強磁性金属薄膜、保護膜、下塗り膜、バックコート各材料や形成方法は、本発明の主旨を逸脱しない範囲で適宜変形変更が可能である。

【0043】

20 【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明を適用して、平均粒子径が小さい粒子より構成されるターゲット材を用いてスパッタを行い、保護膜を成膜すると、スパッタ時に発生する異常放電の回数が減少し、得られる膜の膜質が安定する。従って、例えば放送局等の業務用としても使用可能な優れた耐久性、シャトル特性を発揮する磁気記録媒体を提供することを可能とする。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明に係る磁気記録媒体の製造方法において使用されるマグネトロンスパッタ装置の一例を示す模式図である。

【図2】ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径と異常放電との関係を示す特性図である。

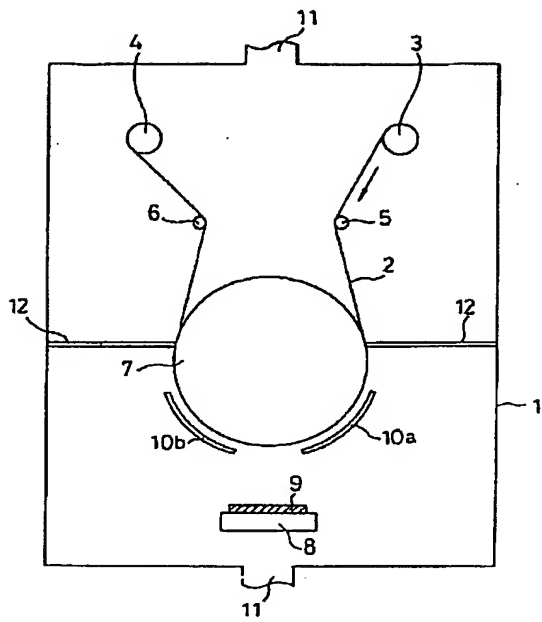
【図3】ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径とスチル耐久性との関係を示す特性図である。

【図4】ターゲット材を構成する粒子の平均粒子径とシャトル耐久性との関係を示す特性図である。

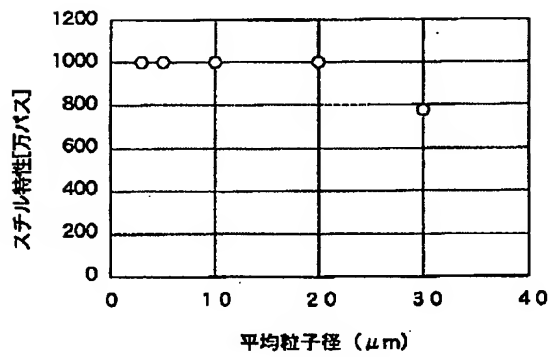
【符号の説明】

- 1・・・真空室
- 2・・・ベースフィルム
- 3・・・送りロール
- 4・・・巻取りロール
- 7・・・冷却キャン
- 8・・・カソード電極
- 9・・・ターゲット
- 10・・・防着板
- 11・・・排気口
- 12・・・仕切り板

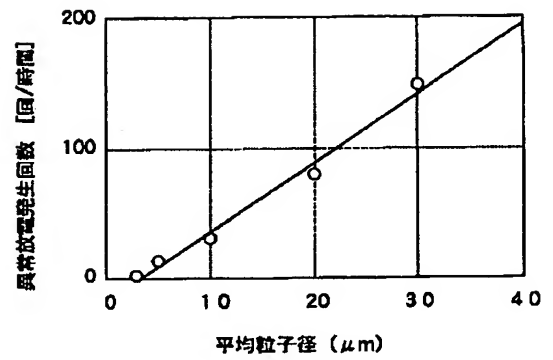
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

